原位生成 Ti(C_yN_{1-y}) 颗粒增强金属基复合熔覆层强化机制

齐勇田, 曹朝霞, 曹润平

(内蒙古包头职业技术学院材料工程系, 内蒙古 包头 014010)

摘　要: 以横流二氧化碳激光束作为诱导热源, 利用激光熔覆工艺在铸钢基材表面形成含有 Ti(C_yN_{1-y}) 增强粒子的铁基熔覆层, 熔覆层质量良好。用光镜、X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜等微观手段对复合熔覆层的组成、形貌及强化机制进行分析, 并采用光学显微硬度计对熔覆层的显微硬度进行测试。结果表明: 复合熔覆层是由粘结金属基体和呈弥散分布于其中的第二相粒子 Ti(C_yN_{1-y}) 组成。新生成的 Ti(C_yN_{1-y}) 硬质点颗粒形貌多呈不规则形状, 在熔覆层中的增强相是以 Ti($C_{0.3}N_{0.7}$) 和 Ti($C_{0.2}N_{0.8}$) 这两种形式存在的。熔覆层的显微硬度 $HV_{0.2}$ 达到 800 ~ 900。复合熔覆层中存在细晶强化、硬质点的弥散强化和固溶强化等强化机制。

关键词: 碳氮化钛; 原位反应; 激光熔覆; 强化机制

中图分类号: TG174. 44　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1004 - 7638(2012) 05 - 0025 - 05

Strengthening Mechanism of Ti(C_yN_{1-y}) Particle on Metal Matrix Composite Layer by Laser Cladding

Qi Yongtian, Cao Zhaoxia, Cao Runping

(Baotou Vocational and Technical College, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

Abstract: Fe-based composite layer with Ti(C_yN_{1-y}) particles was prepared on the surface of cast steel by laser cladding process using transverse CO_2 laser beam as inducing heat source. The microstructures and strengthening mechanism of laser clad layer were analyzed by means of optical microscopy (OM) , X - ray diffraction (XRD) instrument, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) . The microhardness of the layer was measured by using microhardness meter. The results show that the surface quality of laser clad layer which is composed of bonding metal matrix and second phase particle Ti(C_yN_{1-y}) homogeneously dispersed is fairly good. The newly formed particles Ti ($C_{0.3}N_{0.7}$) and Ti($C_{0.2}N_{0.8}$) come into being by some new chemical combination reactions, and most of Ti (C_yN_{1-y}) particles are irregular. The microhardness of laser clad layer distributes within $HV_{0.2}$ 800 ~ 900. Microanalysis of the clad layer shows that the strengthening mechanism of the layer includes fine grain strengthening, dispersing strengthening of hard particles and solid solution strengthening.

Key words: Ti(C_yN_{1-y}) ; in-situ reaction; laser cladding; strengthening mechanism

收稿日期: 2012 - 04 - 05

基金项目: 内蒙古自治区高等学校科学研究项目(nyzy11266) 。

作者简介: 齐勇田(1970—) , 男, 山东泰安人, 副教授, 主要从事新材料及连接技术的研究。

0　引言

大多数机械零件在服役期间都将遭受磨损，当磨损量达到一定程度，它们的使用寿命也就到了尽头，即出现了失效现象，这时就必须根据使用要求更换新的部件，由此所造成的经济损失是十分巨大的。磨损是零部件失效的形式之一，其主要原因是由于材料表面强度和硬度不高，所以工程材料的表面强化受到了国内外许多科技工作者的关注[1-3]。

工业中传统的材料表面改性工艺有表面渗碳、表面淬火、表面喷涂、表面喷镀等，虽然它们在一定程度上提高了材料表面强度，但是它们还有一些局限性，如：涂层与母材基体联结不牢固，表面强度提高的范围有限等。激光熔覆是近年来新兴的一种表面强化技术，它是通过添加熔覆材料，并利用激光束在基材表面形成一定厚度的以熔覆材料为基的合金层，从而改善和提高材料表面的耐磨、耐蚀、耐疲劳等一系列性能。它属于表面工程领域中的表面改性技术，在提高工程构件产品性能的同时还能够降低生产成本，应用前景广阔[4-7]。

笔者采用激光熔覆技术在铸钢基材表面上通过原位反应生成一种含有 Ti(C_yN_{1-y}) 陶瓷粒子的铁基熔覆层，并对这种复合熔覆层的显微组织、相结构、性能和强化机制进行了分析和研究，为将来的实际应用提供技术依据。

1　试验材料与方法

涂层材料选用自行配置的自熔性良好的合金粉末作为熔覆层材料(TiN + 石墨，再与 Fe-Cr-B-Si-Mo 的铁基粉末机械混合)；试块尺寸为 60 mm × 30 mm × 20 mm，表面经机械加工，除去表面氧化物，经无水酒精清洗干净。铁基合金粉末的平均尺寸为 120 ~ 150 μm。TiN 颗粒平均尺寸为 40 μm。用自制的黏结剂将熔覆材料预先涂覆在试块表面上，预涂层厚度约为 1.0 mm。

试验采用横流 CO_2 激光器，光斑点直径 2.8 ~ 3.2 mm，采用的激光功率为 3 400 ~ 3 500 W，激光扫描速度为 5.0 mm/s，激光熔覆过程中用纯度为 99.9% 的氩气侧向保护，流量 25 ~ 30 L/min。

将熔覆试板加工成金相试件，通过光学显微镜、扫描电镜、透射电镜等微观手段观察其断面的显微组织。使用 X 射线衍射仪对熔覆层进行 XRD 分析，确定物相的组成。采用 HX - 1000 型维氏显微硬度计对熔覆层的显微硬度进行测试。

2　结果与讨论

2.1　试样组织及形貌

为了避免熔覆层外部和内部缺陷的产生，选择优化的工艺参数进行激光加工。而后将熔覆接头沿熔覆层横截面剖开，其宏观形貌如图 1 所示。可以看到：熔覆层质量良好，与母材基体结合紧密。

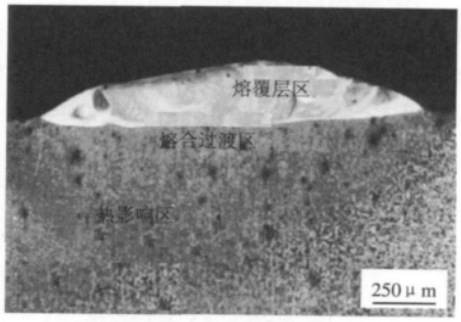

图 1　激光熔覆层全貌的横截面

Fig. 1　Cross-section of full view of laser clad layer

图 2 是母材基体与熔覆层结合界面的金相组织图片。可以看出，在熔覆层和基体之间有两个明显的分界区域，一区域为过渡扩散层，另一个则是热影响区，这两区的组织和母材组织明显不同，扩散层与熔覆层之间已形成良好的冶金结合。

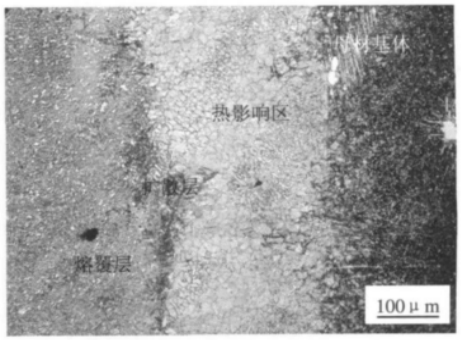

图 2　基体与熔覆层结合界面的金相组织

Fig. 2　Metallographic structure of the interface between clad layer and substrater

2.2　熔覆层中相组成 XRD 分析

熔覆层相结构的 X 射线衍射分析结果见图 3。由 XRD 图可知，熔覆层中主要含有 Ti(C_yN_{1-y}) 、Fe - Ni、Fe - Cr - Ni 等相。其中 Ti(C_yN_{1-y}) 相的衍射

峰强度较强，说明这种物相含量较高，它主要是以 Ti($C_{0.3}N_{0.7}$) 和 Ti($C_{0.2}N_{0.8}$) 这两种形式存在于熔覆层中。Ti(C_yN_{1-y}) 物相的生成表明在激光熔覆过程中，氮化钛在激光束高能量作用下发生了分解，高温的条件下分解出来的 Ti、N 原子与石墨 C 原子在熔覆层中重新化合，原位生成了新的颗粒强化相 Ti($C_{0.3}N_{0.7}$) 和 Ti($C_{0.2}N_{0.8}$) 。

在 X 射线衍射图中还可以看到，制备的熔覆层中还生成了 Fe-Ni、Fe-Cr-Ni 相，它们也有很高强度的衍射峰，说明这两种物相含量较高。这与初始熔覆材料中 Fe、Cr、Ni 含量较高相一致。

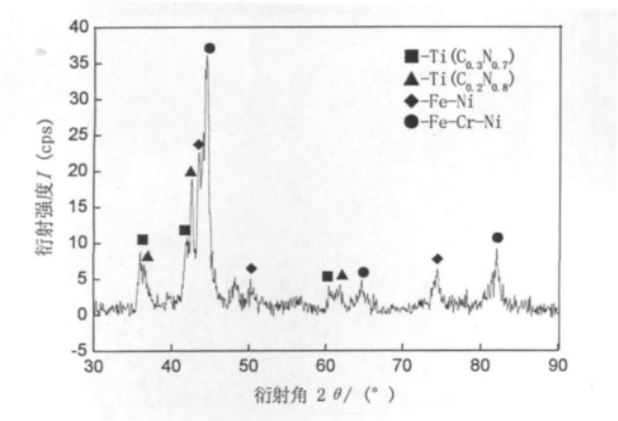

图 3　铁基合金熔覆层 X 射线(XRD) 衍射图
Fig. 3　XRD pattern of laser clad layer

熔覆层中 Ti(C_yN_{1-y}) 颗粒强化相晶面间距 d 的测试值列入表 1。从表 1 可以看出，对于 Ti(C_yN_{1-y}) 不同的晶面，测试的晶面间距 d 值也有所差异，但对于 TiC、Ti(C_yN_{1-y}) 、TiN 三者的同一晶面而言，新颗粒强化相的晶面间距 d 值总是在 TiC 和 TiN 的晶面间距标准 d 值之间。由此可进一步说明熔覆层中的颗粒是以 Ti (C_yN_{1-y}) 形式存在的。

表 1　熔覆层测试的衍射数据
Table1　XRD data obtained in clad layer testing　　nm

(hkl)	Ti ($C_{0.3}N_{0.7}$) 测试的 d 值	Ti ($C_{0.2}N_{0.8}$) 测试的 d 值	TiC 标准 d 值	TiN 标准 d 值
111	0. 249 346	0. 245 330	0. 249 90	0. 244 92
200	0. 215 223	0. 212 440	0. 216 37	0. 212 07
220	0. 152 876	0. 150 084	0. 153 02	0. 149 97
311	0. 128 346	0. 127 318	0. 130 47	0. 127 89
222	0. 124 794	0. 122 564	0. 124 92	0. 122 45

2. 3　熔覆层的显微硬度

图 4 是含 Ti(C_yN_{1-y}) 粒子铁基复合熔覆层的显微硬度分布曲线，可以看出曲线中有三个较为明显的台阶，它们分别对应于母材基体、热影响区和熔覆层区域。热影响区的显微硬度 $HV_{0.2}$ 值在 530 ~ 650，这比母材基体的显微硬度 $HV_{0.2}$ 值稍高，这是由于在激光熔覆过程中，加热时间较短和冷却速度极快，碳来不及进行均匀扩散就形成淬硬组织，因此造成了该区域硬化现象的发生。而含有 Ti(C_yN_{1-y}) 的铁基合金熔覆层显微硬度 $HV_{0.2}$ 在 800 ~ 900，与母材基体的硬度相比，熔覆层的显微硬度得到了明显提高。

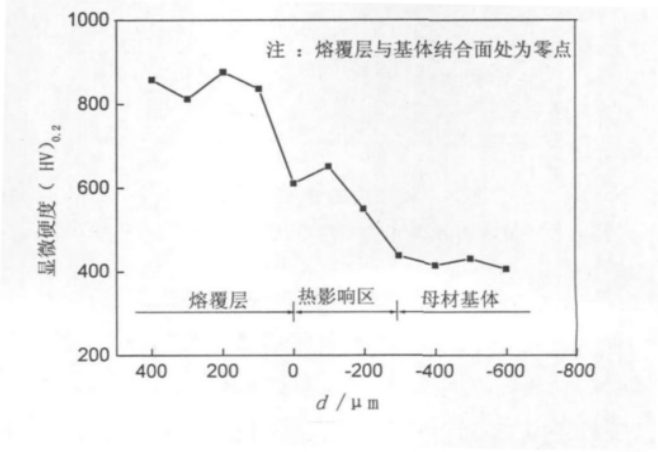

图 4　铁基复合熔覆层、基体显微硬度分布曲线
Fig. 4　Microhardness distribution profile of the laser clad layer

2. 4　熔覆层强化机制探讨

熔覆层的硬度得到显著提高是多种强化因素共同作用的结果，主要包括细晶强化、硬质点的弥散强化和固溶强化等。

2. 4. 1　细晶强化

图 5 是熔覆层的金相组织形貌图。从图 5 可以观察到，熔覆层的微观组织呈现出典型的胞状晶或树枝晶的特征。晶粒方向性较强，分布均匀。树枝晶组织大都以一次枝晶臂为主，二次枝晶臂少，即使有也非常短。

由于激光熔覆工艺是一个快速加热并迅速冷却凝固的过程，其加热和冷却速率可达到 10^6 ℃/s。在组织形成过程中，熔覆层内晶粒在瞬间的凝固冷却过程中来不及长大，形成细小的树枝晶或胞状晶，它们会以非常细小的微米、亚微米级的晶粒存在。再由于熔覆层的表层和基体之间存在着极大的温度梯度，金属结晶在熔池中是择优生长的，即沿着温度梯度主轴(晶轴) 方向长大。当其他方向的晶粒长大到一定程度后，就会遇到择优生长晶粒阻碍而不能继续长大(二次枝晶臂短) ，只剩下晶轴(一次枝晶) 。说明在

极快的冷却速度下，根本来不及在一次枝晶臂上生长新的分枝，因此只有主枝（一次枝晶臂），而分枝很少，从而获得定向凝固的树枝晶组织[8-9]。

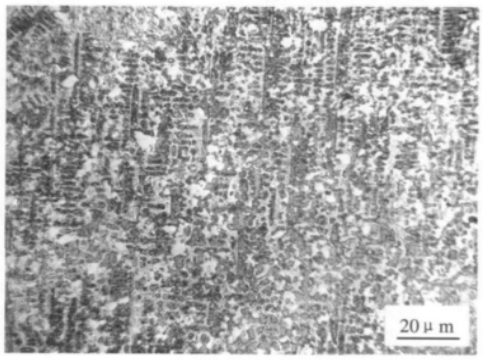

图 5　熔覆层的金相组织照片
Fig. 5　Metallographic structure of laser clad layer

细晶强化的实质是晶界强化，熔覆层亚晶粒尺寸的减小，使得晶粒晶界增多，从而导致熔覆复合层材料的增强。组织内晶粒越细小，其强度越高，其硬度也得以显著提升。

2.4.2　硬质点的弥散强化

在激光熔覆过程中，熔覆层内原位生成了大量细小的 Ti(C_yN_{1-y}) 颗粒强化相（图 3），弥散分布在熔覆层基体中，如图 6 所示。

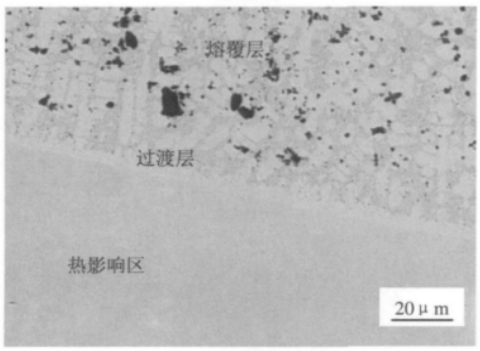

图 6　激光熔覆层显微组织 SEM 形貌
Fig. 6　SEM morphology of microstructure of laser clad layer

1) 增强硬质点阻碍晶粒长大。在金属陶瓷复合熔覆层中，弥散分布着许多超硬质点 Ti(C_yN_{1-y}) 颗粒，它们的生成和析出就好象一个阻碍的平台或小丘。当晶粒有长大的趋势时，这些硬质相不仅会有效地钉扎晶粒的晶界，阻碍晶粒的长大，而且还会促进再结晶形核，再结晶时会作为非均质形核的核心，使复合熔覆层获得极细小晶粒，增加熔覆层内部晶界的数量，细化熔覆层中铁基基体的晶粒。

2) 增强硬质点阻碍位错的运动。Ti(C_yN_{1-y}) 颗粒作为增强相，在基体组织中是弥散分布的，对位错的滑移具有阻碍作用，使得位错难以运动。当复合熔覆层进行塑性变形时，随着滑移的进行，位错难以越过增强相而在晶界处发生堆积，位错密度增加，使熔覆层基体变形趋于困难，宏观上表现为激光熔覆层整体强度的提高。图 7 中黑色的颗粒相为 Ti(C_yN_{1-y}) 粒子，其周围的粘结金属中存在大量不规则排列位错堆积。这种高密度的位错将成为后续位错运动的障碍，这对熔覆层强化非常有利。

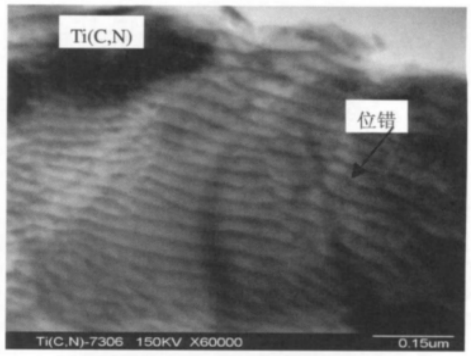

图 7　熔覆层中颗粒强化相周围基体金属的位错堆积
Fig. 7　TEM morphology of dislocations around Ti(C,N) particle in laser clad layer

3) 不均匀塑性变形引起位错增殖强化。由于铁基金属陶瓷复合熔覆层的塑性变形属于两相不均匀变形，首先是在较软的基体上进行形变，较硬的增强相不变形或变形很小。两相界面上所产生的塑性变形不匹配，由此产生了较高的形变应力。这种应力的释放要通过位错实现，从而增加了位错的密度。位错在运动过程中以 Frank－Read 机制增殖程度变大，位错间的复杂交互作用也会引起熔覆层强度上升。

2.4.3　固溶强化

溶质原子的相也能对熔覆层基体材料起到强化作用。图 8 是对复合熔覆层 SEM 及对基体 EDAX 的分析结果。可以看出：熔覆层的基体主要是 Fe－Cr－Ni 和 Fe－Ni 两种固溶体，在固溶体基体中溶有多种强化元素：如起间隙原子作用的非金属元素 C 和 B，起耐磨作用的元素 Mo，还有合金化元素 Ti、Si 和 Cr 等。这些间隙原子或溶质原子在位错应力场的作用下，将向位错附近聚集，形成所谓的柯垂耳气团，使位错不易移动，产生钉扎作用。

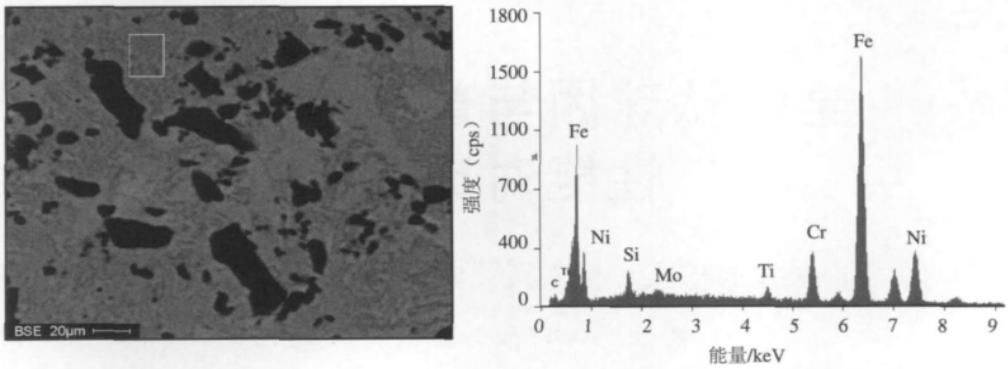

图 8　激光熔覆层显微组织 SEM 形貌及 EDAX 能谱分析

Fig. 8　SEM morphology of laser clad layer and EDAX analysis

另外，由于激光快热、快冷的特性，相变完成时间很短，溶质的重新分配进行的非常不充分，许多溶质原子来不及析出就被快速前进的固液界面捕获，形成了过饱和固溶体。过饱和固溶体的晶格发生畸变，致使熔覆层基体得到强化。

3　结论

1) 在激光熔覆过程中，颗粒状 TiN 和石墨 C 共同参与了熔池冶金化合反应，原位生成了新的硬质相，它们以 Ti($C_{0.3}N_{0.7}$) 和 Ti($C_{0.2}N_{0.8}$) 这两种形式存在于熔覆层中。

2) 颗粒强化相 Ti(C_yN_{1-y}) 形貌特征多为不规则形状，颗粒细小，呈弥散分布。激光熔覆层的显微硬度 $HV_{0.2}$在 800 ~ 900。

3) 激光熔覆层强化机制主要包括细晶强化、硬质点的弥散强化和固溶强化等，这些强化效果都与激光熔覆非平衡过程有密切关系。

参考文献

[1] Cheng Jianfeng, Wu Gaohui, Sun Dongli, *et al*. Strengthening mechanisms of metal matrix composites [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2002, 22(2): 49 – 53.
(陈剑锋，武高辉，孙东立，等. 金属基复合材料的强化机制 [J]. 航空材料学报，2002，22(2): 49 – 53.)

[2] Miller W S, Humphreys F J. Strengthening mechanism in particulate metal matrix composites [J]. Scripta Metal et Mater, 1991, 25: 33 – 38.

[3] Baxter William J. The strength of metal matrix composites reinforced with randomly oriented discontinuous fibers [J]. Metall Trans, 1992, 23A: 3045 – 3053.

[4] Ju Yi, Guo Shaoyi, Li Zongquan. Status and development of laser surface alloying and laser cladding in china [J]. Materials Science and Technology, 2002, 20(1): 143 – 145.
(居毅，郭绍义，李宗全. 金属表面激光合金化及熔覆处理的研究进展 [J] 材料科学与工程，2002，20(1): 143 – 145.)

[5] Guan Zhenzhong. Laser processing handbook [M]. Beijing: China Metrology Press, 2007: 236 – 307.
(关振中. 激光加工工艺手册 [M]. 北京: 中国计量出版社，2007: 236 – 307)

[6] Li Chen, Yong Du, Fei Yin, Jia Li. Mechanical properties of (Ti, Al) N monolayer and TiN/(Ti, Al) N multilayer layers [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006, 25(1): 72 – 76.

[7] Yang Y L, Zhang D, Kou H S. Laser cladded TiCN layers on the surface of titanium [J]. Acta Metallurgical Sinica, 2007, 20: 210 – 216.

[8] Yang S, Liu W, Zhong M, *et al*. TiC reinforced composite layer produced by powder feeding laser cladding [J]. Materials Letters, 2004, 58(24): 2958 – 2962.

[9] Hu Hanqi. The principle of metal solidification [M]. Beijing: The Machinery Industry Press, 2000: 63 – 103.
(胡汉起. 金属凝固原理 [M]. 北京: 机械工业出版社，2000: 63 – 103.)

编辑　余文华